PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-323162

(43) Date of publication of application: 26.11.1999

(51)Int.CI.

CO8L101/12 CO8K 3/00 CO8L 63/00 HO1B 3/40

(21)Application number: 11-069543

(71)Applicant: HITACHI LTD

(22)Date of filing:

16.03.1999

(72)Inventor: AKATSUKA MASAKI

TAKEZAWA YOSHITAKA

ITO YUZO

(30)Priority

Priority number: 10 69778 ????Priority date: 19.03.1998 ????Priority country: JP

(54) INSULATION COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an insulation composition having excellent electrical insulation properties and thermal conductivity, whose composition contains a liquid crystal resin prepared by polymerizing a resin composition containing a monomer having a mesogenic group and has specified or higher thermal conductivities in two rectangular directions. SOLUTION: There is provided an insulation composition containing a liquid crystal resin obtained by thermally reacting a resin composition containing a monomer having a carboxyl-free mesogenic group represented by formula I under a specified voltage applied in the direction of thickness and being in a solid state in which the monomer molecules are partially arranged about the mesogenic groups as centers and having thermal conductivities of 0.4 W/mK in two rectangular directions. If required, this composition contains an inorganic ceramics, such as aluminum oxide, boron nitride, or silicon carbide, having a thermal conductivity of 10

W/mK or above. The resin used is an epoxy resin, a polyurethane resin, an acrylic resin, or the like. In formula I, X is a single bond, $\neg N=N-$, $\neg C \equiv C-$, or a bond represented by formula II; n is 0-4; and Y is $\neg R$, $\neg OR$ (wherein R is a 1-8C aliphatic hydrocarbon group), $\neg F$, $\neg CI$, $\neg Br$, $\neg CN$, or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of

28.09.2004

(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (II) 特許出願公開番号

特開平11-323162

(43) 公開日 平成11年(1999) 11月26日

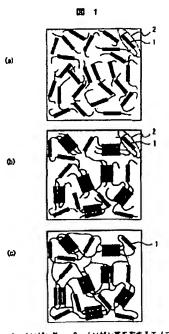
(51) Int. Cl. 6	識別記号	F I
CO8L 101/12		C 0 8 L 101/12
C 0 8 K 3/00	1	C 0 8 K 3/00
C 0 8 L 63/00		C O 8 L 63/00 C
H O 1 B 3/40		H 0 1 B 3/40 Z
審査請	求 未請求 請求項の数6 〇1	(全10頁)
(21) 出願番号	特願平11-69543	(71) 出願人 000005108
		株式会社日立製作所
(22) 出願日	平成11年 (1999) 3月16日	東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(50)		(72)発明者 赤塚 正樹
(31) 優先権主張番号	特願平10-69778	茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式
(32) 優先日	平10(1998)3月19日	会社日立製作所日立研究所内
	日本 (JP)	(72) 発明者 竹澤 由高
(00) 127212		茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式
		会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者 伊藤 雄三
		茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式
		会社日立製作所日立研究所内
		(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

(54) 【発明の名称】絶縁組成物

(57) 【要約】

【課題】電気絶縁性でかつ優れた熱伝導性を有する絶縁 組成物を提供すること。

【解決手段】メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組 成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分として含むこと で高熱伝導化を図る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組 成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分として含む絶縁 組成物であって、互いにほぼ垂直な二方向の熱伝導率が それぞれ0.4W/mK以上であることを特徴とする絶 縁組成物。

*【請求項2】前記モノマーが、エポキシ基を有すること を特徴とする請求項1の絶縁組成物。

【請求項3】前記モノマーが、下記(化1)に示される メソゲン基を分子内に有することを特徴とする請求項1 の絶縁組成物。

(化1)

$$(Y)_{n}$$
 $(Y)_{n}$ $-$

【請求項4】発熱する物品に使用される絶縁組成物であ って、前記組成物は熱伝導率が0.4W/mK以上の、メ ソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物を熟によっ て重合した熱硬化性の液晶性樹脂を必須成分として含む ことを特徴とする絶縁組成物。 ×

※【請求項5】発熱する物品に使用される絶縁組成物であ って、下記(化1)に示されるメソゲン基を分子内に有 し、熱伝導率が 0.4 W/m K 以上であることを特徴と する絶縁組成物。

… (化1)

【化1】

$$(Y)_0$$
 $x (Y)_0$ $-$

(Xは、単結合、-N=N-, -C=C-, -CH=N-, -CH=CH-, -CH=C-, -CH=CH-C-, -CH=C-, ĊH₃ CN $(n=0\sim4, m=0\sim8, l=0\sim12)$ (Ý),

または、これらを二つ以上組み合わせたものであり、

Yは、-R, -OR (Rは炭素数が1~8の脂肪族炭化水素)、

…(化1)

【請求項6】発熱する物品に使用される絶縁組成物であ って、前記組成物は下記(化2)に示される反応基の少 なくとも一つの反応基かつメソゲン基を有するモノマー

を含む樹脂組成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分と して含むことを特徴とする絶縁組成物。

【化2】

(Zは、水条、炭漆数が1~4の脂肪變化水準、ハロゲンである)

… (化2)

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電気絶縁性でかつ 優れた熱伝導性を有する絶縁組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】モーターや発電機から、プリント配線基 板やICチップに至るまでのほとんどの電気機器は、電 気を通すための導体と、絶縁材料とから構成される。近 年、これら電気機器の小型化が急速に進んでおり、絶縁 材料に求められる特性もかなり高いものになってきてい る。なかでも、小型化に伴い高密度化された導体から発 生する発熱量は大きくなってきており、いかに熱を放散 させるかが重要な課題となっている。

【0003】従来、各種の電気機器の絶縁材料には、そ 20 の絶縁性能の高さや成型の容易さから、有機絶縁組成物 が広く使用されている。しかし、一般的に有機絶縁組成 物は熱伝導率が低く、前述の熱の放散を妨げている一要 因である。したがって、高熱伝導率を有する有機絶縁組 成物の必要性は非常に高い。

【0004】高熱伝導率を達成する方法として、電気絶 緑性を損なわない程度に導電性物質を用いる方法があ る。例えば、特開昭67-2716号公報には、アルミニウム に代表される軽金属粉末または非鉄金属粉末を樹脂に充 填した、熱伝導性、電気絶縁性の良好な熱可塑性プラス 30 起きやすい。 チックが記載されている。また、特開昭63-175493号公 報には、ポリチオフェン等の電子共役系芳香族ポリマー を絶縁材として用いたプリント配線基盤が記載されてい る。これは、電子共役系芳香族ポリマーはドーパントと 組み合わせると導電性となるが、ドーパントを含まない 場合には絶縁体であるという性質を利用している。しか しながら、これらの方法は、本質的には導電性である物 質を利用しているため、その有機絶縁組成物の絶縁破壊 電圧は極めて低いものとなっていた。

【0005】また、高熱伝導率を達成する別の方法とし て、高熱伝導性の無機セラミックを有機絶縁組成物に充 填する方法がある。無機セラミックとしては、二酸化ケ イ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ペリ リウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、 炭化ケイ素、フッ化アルミニウム、フッ化カルシウム等 の例が知られている。電気絶縁性と高熱伝導性とをとも に有する無機セラミックを充填することにより、高熱伝 導性を達成しつつ、絶縁破壊電圧を改善している。しか しながら、有機絶縁組成物のモノマーに無機セラミック を混合すると混合体の粘度は著しく増大するため、作業 50 材料が記載されている。これらのものも、分子鎖をある

性が極めて悪く、微細構造体を製造するのは困難であ る。また、無機セラミックが充填された有機絶縁組成物 は強度が低下することも知られている。

【0006】さらに、これらの場合のような2種類以上 の材料が混合されている複合系有機絶縁組成物は、その 2種類以上の材料の界面での剥離が起きやすく、長期間 の使用によって絶縁破壊電圧等の急激な低下が考えられ る。

【0007】特開昭61-296068号公報には、超高度に配 向したポリマー繊維を充填した高熱伝導性を有するプラ スチックコンパウンドが記載されている。これは、POLY MER, Vol. 19, P155 (1978) に記載されている 超高度に配向したポリマー繊維はその繊維軸方向に熱伝 導率が向上するという性質を利用している。しかしなが ら、超高度に配向したポリマー繊維はその繊維軸に垂直 な方向には熱伝導率が低下するため、有機絶縁組成物中 にポリマー繊維をランダムに分散させても、熱伝導率は それほど向上しない。有機絶縁組成物中にポリマー繊維 を一方向に配列させることにより、配列した方向には熱 伝導率の優れた有機絶縁組成物を得ることができるが、 それ以外の方向には熱伝導率は逆に低下してしまう。さ らに、この場合も2種類の材料が混合されている複合系 絶縁組成物であり、前述の通りそれらの界面での剥離が

【0008】単一系有機絶縁組成物で高熱伝導率を達成 する方法として、配向した分子鎖方向の熱伝導率が高い ことを利用した方法が知られている。特別平1-149303 号公報, 特開平2-5307 号公報, 特開平2-28352号公 報, 特開平2-127438 号公報に、静電圧を印加した状態 でのポリオキシメチレンやポリイミドのような有機絶縁 組成物の作製方法が記載されている。また、特開昭63-264828号公報には、ポリプロピレンやポリエチレン等の 分子鎖が配列したシートを配列方向が重なるように積層 後固着した積層物を、配向方向に垂直な方向に薄切りす ることで垂直方向に分子鎖が配列した有機絶縁組成物が 記載されている。これは、分子鎖をある一方向に配列さ せ、その分子鎖方向の熱伝導率が高いことを利用してい るため、それ以外の方向の熱伝導率は低い有機絶縁組成 物となっている。

【0009】また、ADVANCED MATERIALS, Vol. 5. P1 07 (1993)、及びドイツ国特許出願公開第422699 4 号公報には、メソゲン基を有するジアクリレート等の モノマーをある一方向に配向させた後に架橋反応させた

一方向に配列させ、その分子鎖方向の熱伝導率が高いこ とを利用しているため、それ以外の方向の熱伝導率は低 い有機絶縁組成物となっている。

【0010】また、特開平9-118673 号公報は、架橋で き、かつ、ポリマー構造物を形成し得る屈曲鎖部で連結 された2個のメソゲンを持つ液晶ツインエポキシモノマ ーを用いた液晶熱硬化性ポリマーを記載する。

【0011】また、単一系有機絶縁組成物でかつ空間的 ないずれの方向においても高熱伝導率を達成する方法と して、有機絶縁組成物を単結晶化する方法が考えられ る。しかしながら、実際には有機絶縁組成物を単結晶化 することは極めて難しい。

[0012]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電気絶縁性 でかつ優れた熱伝導性を有する絶縁組成物を提供するこ とを目的とする。

[0013]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、絶縁組成 物の熱伝導率が一般的に低い原因が、絶縁組成物中に存* *在する欠陥であることを解明した。そして、絶縁組成物 がメソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物を重合 させた液晶性樹脂を必須成分として含むことで、絶縁組 成物中の欠陥が減少し、0.4 W/m K 以上の熱伝導率 を有する絶縁組成物になることを見出した。そして、こ の絶縁組成物は、互いにほぼ垂直な二方向以上の方向に おいて、0.4W/mK 以上の熱伝導率を有する絶縁組 成物になることを見出した。

【0014】本発明の特徴は次の通りである。

【0015】メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組 成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分として含む絶縁 組成物であって、互いにほぼ垂直な二方向の熱伝導率が それぞれ0.4W/mK 以上であることを特徴とする。 【0016】モノマーが、エポキシ基を有することが好

ましい。

【0017】モノマーは、下記(化1)に示されるメソ ゲン基を分子内に有することが好ましい。

[0018]

【化1】

(Xは、単結合、-N=N-, -C=C-, -CH=N-, -CH=CH-, -CH=C-, -CH=CH-C-, -CH=C-, ĊH₃ ٥ ĊN -N=N(n=0~4, m=0~8, l=0~12)

または、これらを二つ以上組み合わせたものであり、 Yは、-R, -OR (Rは炭素数が1~8の脂肪族炭化水素)、 -F, -Cl, -Br, -l, -CN, -NO2, -C-CH3である) … (化1)

【0019】メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組 成物の重合は、必要に応じて、(A)電界中で行う、

(B) 磁界中で行う、(C) 電磁波を照射しながら行 う、または(A)~(C)を組み合わせて行うことがで 40 延伸方向に分子鎖は配向しやすい。 きる。

【0020】樹脂組成物を重合させた後に延伸または圧 延またはラピングを行ってもよい。これら重合環境又は 重合後処理によって、モノマー分子鎖をある方向に優先 的に向けることが可能であり、その方向により優れた熱 伝導率が達成できる。しかも、液晶性樹脂を必須成分と して含むため、それ以外の方向の熱伝導率も優れてい る.

【0021】なお、延伸には、例えば、回転速度の違う 2 つ以上のロールを有する縦延伸機を用いることができ 50 クは、好ましくは、1 W/m K以上の熱伝導率を有する

る。シート状の絶縁組成物を縦延伸機の低速度ロール、 高速度ロールの順にとおすことで、その速度の倍率比で 延伸されたシートを製造することができる。このとき、

【0022】また、圧延には、例えば、2本以上のロー ルを有するカレンダを用いることができる。粉末・塊状 ・シート状の絶縁組成物をカレンダのロール間に挟み加 熱圧縮することで、ロール間間隙に圧延されたシートを 製造することができる。このとき、圧延方向に分子鎖は 配向しやすい。

【0023】絶縁組成物は、必要に応じて、無機セラミ ックを含んでも良い。

【0024】絶縁組成物に含まれても良い無機セラミッ

ものが良く、具体的には、二酸化ケイ素、酸化アルミニ ウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、窒化ホウ 素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、フッ 化アルミニウム、またはフッ化カルシウムから選択され る。これらのうち、一種又は二種以上を混合して用いて も良い。さらに好ましくは、10W/mK以上の熱伝導 率を有する無機セラミックであり、具体的には、酸化ア ルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アル ミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、フッ化アルミニウ 混合して用いても良い。その中でも、1016Ωcm以上の 体積抵抗率を有する、酸化アルミニウムがより好まし

【0025】絶縁組成物の製造は、メソゲン基を有する モノマーを含む樹脂組成物が重合開始時に部分的にメソ ゲン基を中心に秩序を持って配列した状態になる条件下 で樹脂組成物を加熱することが好ましい。

【0026】本発明における液晶性樹脂とは、メソゲン 基を有するモノマーを含む樹脂組成物が少なくとも重合 反応の途中で部分的にメソゲン基を中心に秩序を持って 20 【0029】 配列した状態になる条件で、メソゲン基を有するモノマ*

*一を含む樹脂組成物を重合したもので、部分的にメソゲ ン基を中心に秩序を持って配列したまま固化したものを 指す。液晶性樹脂であることは、偏光顕微鏡あるいはX 線回折によって確認することができる。

【0027】本発明における絶縁組成物としては、メソ ゲン基を有するモノマーを重合することで得られる、一 般に絶縁の用途で利用することができるポリマー、樹脂 が好ましい。即ち、例えば、ポリアミド、ポリエステ ル、ポリカーポネート、ポリスルホン、ポリイミド、ポ ムから選択される。これらのうち、一種又は二種以上を 10 リベンズイミダゾール,ポリウレタン樹脂,エポキシ樹 脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、不飽和ポリエステ ル樹脂などが挙げられる。特に、高強度である熱硬化性 樹脂、即ち、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリ ル樹脂、メタクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂が好 ましい。さらに、成型の容易さ、絶縁性の高さから、エ ポキシ樹脂が特に好ましい。

> 【0028】本発明におけるメソゲン基とは、液晶を発 現する官能基のことである。 具体的には、下記(化3) に示されるものである。

[化3]

$$(Y)_0$$
 \times $(Y)_0$

(Xは、単結合、−N=N−, −C≡C−, −CH=N−, -CH=CH-, -CH=C-, -CH=CH-C+, -CH=C-, CH_a CN $(n=0\sim4, m=0\sim8, l=0\sim12)$

または、これらを二つ以上組み合わせたものであり、 Yは、一R,一OR(Rは炭素数が1~8の脂肪族炭化水素)、 -F, -C1, -Br, -1, -CN, -NO2, -C-CH2である) O … (化3)

【0030】好ましくは、加水分解のおきにくい、下記 [0031] 【化1】 (化1) に示されるものが良い。

$$(Y)_0$$
 $(Y)_0$

【0032】これらの場合、水に強く長期の信頼性に優れ、屋外で使用できるため、用途が広がる。

【0033】本発明の絶縁組成物は、メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物が重合開始前に部分的にメソゲン基を中心に秩序を持って配列した状態にならなくても良いが、少なくとも重合反応の途中で部分的にメソゲン基を中心に秩序を持って配列した状態になる条件で重合することが必要である。メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物が少なくとも重合開始時に部分的にメソゲン基を中心に秩序を持って配列した状態になる条件下で加熱により製造する方法が好ましい。

【0034】このような本発明の絶縁組成物は、メソゲ 30 ン基を有するモノマーを含む樹脂組成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分として含む絶縁組成物とすることで、互いにほぼ垂直な二方向において優れた熱伝導性を示すようになり、電気機器の導体から発生する熱の放散性を向上させることができる。そして、電気機器は、本発明による絶縁組成物を用いることで、熱の放散性が向上し小型化が可能となる。

【0035】また、(化3)に示したメソゲン基を有するモノマーをある一方向に配向させた後に架橋反応させた材料が水に弱く長期の信頼性に劣っている原因は、メソゲン基中に含まれるカルボキシ基が加水分解するためであることを解明し、カルボキシ基のないメソゲン基を分子内に有したモノマーを用いることで長期の信頼性が確保できることを見出した。

【0036】また、本発明の一つは、前述の(化1)に示されるメソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分として含む絶縁組成物であって、熱伝導率が0.4W/mK以上であることを特徴とする。

【0037】この絶縁組成物は、電気を通すための導体 50 を有するモノマーを含む樹脂組成物を重合させた液晶性

と絶縁材料とを有する電気機器の絶縁材料の全部あるいは一部に使用されるものである。この電気機器に使用される導体は電気が通るため発熱し、本発明に使用される絶縁組成物は、こうした発熱する物品に使用されるものである。したがって、熱によって容易に変形することのない、熱によって重合する熱硬化性の樹脂組成物である必要がある。

【0038】なお、この場合においても、モノマーはエポキシ基を有することが好ましい。また、この場合においても、前述の重合環境や重合後処理を施しても良く、前述の無機セラミックを含めても良い。

【0039】また、この場合における絶縁組成物として も、前述のものが挙げられる。

【0040】この場合におけるメソゲン基とは、カルボキシル基のない液晶を発現する官能基のことである。具体的には、前述の(化1)に示されるものである。

【0041】この場合においては、カルボキシル基が存在しないため加水分解が起りにくく、長期の信頼性に優れている。

【0042】このような本発明の絶縁組成物は、カルボキシル基のないメソゲン基を有するモノマーを含む樹脂40組成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分として含む構成とすることで、優れた熱伝導性を示すようになり、電気機器の導体から発生する熱の放散性を向上させることができるだけでなく、カルボキシル基がないため、長期の信頼性に優れている。そして、電気機器は、本発明による絶縁組成物を用いることで、熱の放散性が向上し小型化が可能となり、過酷な環境における使用も可能となる。

[0043]また、本発明の一つは、下記(化2)に示される反応基の少なくとも一つの反応基かつメソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物を重合させた演品性

樹脂を必須成分として含む絶縁組成物であることを特徴 * [0044] [化2] とする。好ましくは熱伝導率が0.4W/mK 以上であ ることがよい。

(乙は、水素、炭素型が1~4の脂肪炭化水素、ハロゲンである)

… (化2)

【0045】モノマーは、前述の(化1)に示されるメ 10%エステル樹脂などが挙げられる。特に、高強度である熱 ソゲン基を分子内に有することが好ましい。

【0046】また、この場合においても、前述の重合環 境や重合後処理を施しても良く、前述の無機セラミック を含めても良い。

【0047】また、この場合における絶縁組成物として も前述のものが挙げられる。例えば、ポリアミド、ポリ エステル, ポリカーボネート, ポリスルホン, ポリイミ ド、ポリベンズイミダゾール、ポリウレタン樹脂、エポ キシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、不飽和ポリ※ 硬化性樹脂、即ち、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、 アクリル樹脂、メタクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹 脂が好ましい。さらに、成型の容易さ、絶縁性の高さか ら、エポキシ樹脂が特に好ましい。

【0048】本発明におけるモノマーが有する反応基と しては、

[0049]

【化2】

40

(Zは、水素、炭素数が1~4の脂肪炭化水素、ハロゲンである)

… (化2)

【0050】に示される反応基であることが好ましい。 【0051】本発明におけるメソゲン基としても、前述 の(化3)に示す液晶を発現する官能基であることが好 ましく、さらに好ましくは、加水分解の起きにくい前述 の(化1)に示すものがよい。

【0052】本発明における高熱伝導性達成の理論は、 以下のようなものである。

【0053】物質の熱伝導には、電子伝導とフォノン伝 導があるが、絶縁体の熱伝導は主としてフォノンによる ものであり、その熱伝導率は、材料中の欠陥でのフォノ ンの静的散乱や、分子振動や格子振動の非調和性による フォノン同士の衝突による動的散乱(unklapp process) により低下する。通常の絶縁組成物(高分子)は、材料 中の欠陥が多く分子や格子振動の非調和性も大きいた め、一般的に熱伝導率が小さい。

【0054】従来技術として、絶縁組成物(高分子)の 熱伝導率を増大する方法としては、電子伝導による寄与 を用いるため、導電性高分子を用いる方法がある。しか し、当然のことがら、絶縁性が低下し、絶縁材料として は用いられない。

【0055】また、他の方法としては、高分子の主鎖方 向の熱伝導性が大きいことを利用する方法がある。高分 子の主鎖方向は、強い共役結合で結び付けられているた め、主鎖方向の振動(フォノン)の非調和性が小さく、

方向(主鎖と直角方向)に比べてはるかに小さい。即 ち、主鎖方向は、分子間方向に比べ、フォノンの動的及 び静的散乱は、両者とも小さく、従って、熱伝導率は大 きい。この方法は、主鎖を所望の方向に配向させ、配向 30 方向に増大した熱伝導率を利用するものである。主鎖を 配向させる方法としては、延伸する方法、電場による方 法、ラビングによる方法等があげられる。ところが、従 来の方法に於いては、配向方向の熱伝導率は増大する が、これと直角の方向の熱伝導率はむしろ減少する。絶 緑材料として利用するとき、熱伝導率を増大させたい方 向としては、高分子絶縁体フィルムの膜厚方向である場 合が圧倒的であり、従来技術である、高分子主鎖の配向 により高分子絶縁体フィルムの膜厚方向の熱伝導率を増 大することは極めて難しい。

【0056】本発明では、物質の秩序性が増大すれば、 分子鎖間方向の熱伝導率も増大させることができること に着目した。即ち、秩序性の増大により、振動の非調和 性は減少し、また、フォノンの静的散乱の原因となる欠 陥を減少させることができる。物質の秩序性を最も増大 させる方法としては、完全結晶を利用することであるが (ダイヤモンドの熱伝導率が非常に大きいのは、この一 例)、しかしながら、高分子絶縁体の完全結晶を絶縁材 料として適用することは実際上不可能である。そこで、 本発明においては、結晶についで高い秩序性を有する液 また、フォノンの静的散乱を引き起こす欠陥等も分子間 50 晶状態に着目した。具体的には、本発明のメソゲン基を

(8)

13

有するモノマーを含む樹脂組成物を重合させた液晶性樹 脂を必須成分として含む絶縁組成物は、分子鎖方向のみ ならず、分子鎖間方向においても欠陥が少なく、かつ、 振動の非調和性も小さく、従って、従来の有機高分子絶 縁材料に比べて、特定の配向方向に囚われることなく、 大きな熱伝導性を有する。

【0057】また、本発明における液晶を発現する官能 基であるメソゲン基としては、合成の容易さから、下記* * (化4)に示したものが最も好ましく、加水分解による 劣化が起きにくいという観点から前述の(化1)に示し たものが好ましい。ただし、液晶を発現する官能基であ る点を考えると、前述の(化3)に示したものでも本発 明は達成可能である。

14

[0058] 【化4】

40

【0059】なお、液晶とは、固体と液体との中間のあ る温度の範囲内で秩序を持って配列するという性質のも のである。

[0060]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を示し、本 発明について具体的に説明する。

【0061】 (実施例1) 4, 4′-ピフェノールジグ リシジルエーテル270gと、4、4′ージアミノジフ ェニルベンゾエート200gを混合したエポキシ樹脂組 成物を金型に流し込み、150℃にて10時間硬化後、 200℃で5時間加熱硬化することで、厚さ1㎜のエポ キシ樹脂板を得た。

【0062】このエポキシ樹脂板を厚さ0.5mm に切断 後研磨し、偏光顕微鏡で観察したところ、シュリーレン 組織が観察され、液晶性樹脂であることが確認できた。

【0063】上記のエポキシ樹脂版の厚さ方向及び、面 内方向の熱伝導率を測定した。なお、熱伝導率は、レー ザーフラッシュ法により求められる厚さ方向、面内方向 の熱拡散率と比熱容量、及び試料の密度から算出したも のであり、測定は室温で行った。厚さ方向の熱伝導率は 0.43W/mK、面内方向の熱伝導率は0.44W/m Kと高く、優れた熱伝導性を有していた。

【0064】なお、熱伝導率は、以下の式で算出でき る。

[0065]

(熱伝導率) = (熱拡散率) × (体積比熱) × (密度) 熱拡散率は、レーザーフラッシュ法により、面内方向、 厚さ方向のいずれも測定でき、(体積比熱)×(密度) もレーザーフラッシュ法により測定できる。レーザーフ ラッシュ法とは、試料表面にレーザーパルスを照射し、 裏面の温度履歴より熱定数を測定する方法である。試料 裏面の最高温度上昇幅より(体積比熱)×(密度)が求 められ、試料裏面での温度が最高温度上昇幅の1/2上 50 た。面内方向の熱伝導率は0.43W/mK と、電圧を

昇する時間より熱拡散率が求められる。検出点は、厚さ 方向は、レーザー照射範囲内の裏面、面内方向はレーザ 20 一照射範囲外の裏面である。試料形状は、例えば、厚さ 方向は100×1mm、面内方向は3cm角×1mmである。 【0066】また、加水分解性の評価として、上記エポ キシ樹脂板、および上記エポキシ樹脂板を飽和水蒸気中 121℃で1日処理した後、引っ張り試験を行い、引っ 張り強度の低下率を算出した。引っ張り試験は室温にて 行い、引っ張り強度は3つのサンプルの平均値とした。 上記樹脂の場合、引っ張り強度の低下率は10%と小さ く、長期の信頼性に優れていた。

【0067】ここで、本実施例におけるメソゲン基を有 するモノマーの重合反応中の変化について説明する。図 1に示すように、本発明におけるメソゲン基を有するモ ノマー 2 は、分子内にメソゲン基 1 を有するが、重合開 始前には重台温度である150℃でメソゲン基を中心に秩 序を持って配列した状態となっていない(a)。しか し、重合反応の途中に部分的にメソゲン基1を中心に秩 序を持って配列した状態になり(b)、その後重合反応 が進み固化する(c)。つまり、少なくとも重合反応の 途中で部分的にメソゲン基を中心に秩序を持って配列し た状態になれば良い。

【0068】 (実施例2) 4, 4′-ピフェノールジグ リシジルエーテル270gと、4,4'ージアミノフェ ニルベンゾエート200gを混合したエポキシ樹脂組成 物を金型に流し込み、厚さ方向に1kVの電圧をかけな がら、150℃にて10時間硬化後、200℃で5時間加 熱硬化することで、厚さ1mmのエポキシ樹脂板を得た。 実施例1と同様に偏光顕微鏡観察により、このエポキシ 樹脂板は液晶性樹脂であることが確認できた。

【0069】実施例1と同様の手法で、上記のエポキシ 樹脂板の厚さ方向及び、面内方向の熱伝導率を測定し

【0070】また、実施例1と同様の方法で上記エポキ シ樹脂を飽和水蒸気中121℃で1日処理することによ る、引っ張り強度の低下率は13%と小さく、長期の信 頼性に優れていた。

た。

【0071】 (実施例3) 4, 4′-ピス(3, 4-エ 70gと、4、4′-ジアミノジフェニルメタン200 gを混合したエポキシ樹脂組成物を金型に流し込み、1 50℃にて10時間硬化後、200℃で5時間加熱硬化 することで、厚さ1mmのエポキシ樹脂板を得た。実施例 1と同様に偏光顕微鏡観察により、このエポキシ樹脂板 は液晶性樹脂であることが確認できた。

【0072】実施例1と同様の手法で、上記のエポキシ 樹脂板の厚さ方向及び、面内方向の熱伝導率を測定し た。厚さ方向の熱伝導率は0.44W/mK、面内方向 の熱伝導率は0.46W/mK と高く、優れた熱伝導性 20 を有していた。

【0073】また、実施例1と同様の方法で上記エポキ シ樹脂を飽和水蒸気中121℃で1日処理することによ る、引っ張り強度の低下率は45%であった。

【0074】(比較例1)ビスフェノールAージグリシ ジルエーテルを用いて、実施例1に示した方法で、エポ キシ樹脂板を作製した。

【0075】このエポキシ樹脂板を厚さ0.5mm に切断 後研磨し、偏光顕微鏡で観察したところ、液晶性樹脂に 由来する組織が観察されなかった。

【0076】実施例1と同様の手法で、上記のエポキシ 樹脂板の厚さ方向及び、面内方向の熱伝導率を測定し た。厚さ方向の熱伝導率は0.18 W/mK 、面内方向 の熱伝導率は0.20W/mK と、熱伝導性が低かっ た。

【0077】また、実施例1と同様の方法で上記エポキ シ樹脂を飽和水蒸気中121℃で1日処理することによ る、引っ張り強度の低下率は11%であった。

【0078】(実施例4)4、4′ージアミノーαーメ チルスチルベン100gとピロメット酸二無水物120 40 gおよびN、N′ージメチルアセトアミド20ml中で 室温にて5時間反応させ、ポリアミド酸を合成した。そ のポリアミド酸溶液をガラス上に塗布し120℃で2時 間乾燥させて、厚さ80μmのポリアミド酸フィルムを 得た。そのフィルムを300℃にて1時間熱処理するこ とでポリイミド膜を得た。

【0079】このポリイミド膜を偏光顕微鏡で観察した ところ、シュリーレン組織が観察され、液晶性樹脂であ ることが確認できた。

【0080】上記のポリイミド膜の面内における2方向 50 ト基板43上にダイパット44が形成されている。そし

の熱伝導率を測定した。なお、熱伝導率は、光交流法に より求められる面内における垂直な2方向の熱拡散率と

比熱容量、及び試料の密度から算出したものであり、測 定は室温で行った。熱伝導率は 0.4 4 W/m K, 0.4 5W/mKと、優れた熱伝導性を有していた。

16

【0081】なお、光交流法は、薄膜の面内方向の熱伝 導率を測定できる方法である。光交流法は、試料表面の 一部分に断続的な光を照射し、試料裏面の光が照射され ない領域の交流温度振幅および照射領域からの距離から ポキシブテン-1-イロキシ) フェニルベンゾエート3 10 熱拡散率が求められる。試料形状は、例えば、10mm× 5㎜である。

> 【0082】また、実施例1と同様の方法で上記エポキ シ樹脂を飽和水蒸気中121℃で1日処理することによ る、引っ張り強度の低下率は5%と小さく、長期の信頼 性に優れていた。

> 【0083】 (実施例5) 4、4′-ジアミノフェニル ベンゾエート100gとピロメット酸二無水物120g を用い実施例4と同様の方法でポリイミド膜を得た。実 施例4と同様に偏光顕微鏡観察により、このポリイミド 膜は液晶性樹脂であることが確認できた。

【0084】実施例4と同様の方法で、上記のポリイミ ド膜の面内における2方向の熱伝導率を測定した。熱伝 導率は、0,44W/mK,0.46W/mKと高く、優 れた熱伝導性を有していた。

【0085】また、実施例1と同様の方法で上記エポキ シ樹脂を飽和水蒸気中121℃で1日処理することによ る、引っ張り強度の低下率は33%であった。

【0086】 (比較例2) 4, 4′-ジアミノジフェニ ルエーテル100gとピロメット酸二無水物120gを用 30 い実施例4と同様の方法でポリイミド膜を得た。

【0087】このポリイミド膜を偏光顕微鏡で観察した ところ、液晶性樹脂に由来する組織が観察されなかっ

【0088】実施例4と同様の方法で、上記のポリイミ ド膜の面内における2方向の熱伝導率を測定した。熱伝 導率は、0.15W/mK, 0.17W/mKと、熱伝導 性が低かった。

【0089】また、実施例1と同様の方法で上記エポキ シ樹脂を飽和水蒸気中121℃で1日処理することによ る、引っ張り強度の低下率は5%であった。

【0090】 (実施例6) 図2に本発明の絶縁組成物を 使用した発電機コイルの一例を示す。この発電機コイル は、導体10の対地絶縁層11として、絶縁組成物を使 用する。本発明の絶縁組成物をこの対地絶縁層11に使 用することにより、導体から発生する熱を効率的に放熱 することができ、容量アップを図ることができる。

【0091】 (実施例7) 図3に、本発明の絶縁組成物 を使用した半導体パッケージの一例を示す。この半導体 パッケージは、サーマルビア45が貫通しているプリン て、プリント基板43上には半田パンプ電極41が形成 されている。さらに、プリント基板43上であってダイ パット44が形成されている面上に、配線パターン42 が形成され、ダイパット44上に形成されているペアチ ップ31とAuワイヤ34にて接続している。こうして 形成された配線パターン42、ペアチップ31、Auワ イヤ34、ダイパット44を封止する封止材32が形成 され、半導体パッケージが形成されている。こうした半 導体パッケージのサーマルピア45に本発明の絶縁組成 物を用いることによって軽量となり、また、ベアチップ 10 から発熱する熱を有効に逃がすことができる。なお、本

[0092]

(t)

(c)

【発明の効果】本発明によれば、電気絶縁性でかつ互い に垂直な二方向以上の方向において優れた熱伝導性を有 する絶縁組成物を得ることができる。

発明の絶縁組成物を封止材に用いることも有効である。

【0093】また、本発明によれば、電気絶縁性でかつ

優れた熱伝導性を有し、長期にわたる信頼性を有する絶 縁組成物を得ることができる。

【0094】また、本発明によれば、電気絶縁性でかつ 優れた熱伝導性を示す絶縁組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の絶縁組成物の一実施例のメソゲン基を 有するモノマーの重合反応中の変化の模式図である。

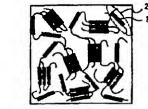
【図2】本発明の絶縁組成物を使用した発電機コイルの 一実施例の模式斜視図である。

【図3】本発明の絶縁組成物を使用した半導体パッケー ジの一実施例の模式断面図である。

【符号の説明】

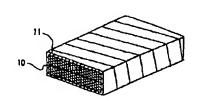
1…メソゲン基、2…メソゲン基を有するモノマー、1 0…導体、11…対地絶縁層、31…ペアチップ、32 …封止材、34…Auワイヤ、41…半田パンプ電極、 42…配線パターン、43…プリント基板、44…ダイ パット、45…サーマルピア。

【図1】





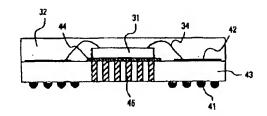
[図2]



11---対比轮線層

[図3]

27 3



32…針止村 34…加ワイヤ 41…半田パンプ電径 45…サーマルピア